Münster.1931.Nº/5 Phil. Diss.

Chemie

Einfluß kleiner Mengen von Kupfer, Nickel und Kobalt auf die Oxydationsvorgänge beim Eisen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster.

Vorgelegt von

P. Hubert Kirscht, M. S. C.

aus Münster i. W.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1930.

Dekan: Herr Professor Dr. Wätgen
Referent: Geh. Reg. Rat Herr Professor Dr. Schenck

1931

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

Vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Universität Münster in der Zeit vom Sommersemester 1928 bis Wintersemester 1929/30 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Rat Professor Dr. R. Schenck

meinen aufrichtigen Dank für das mir stets bezeugte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung auszusprechen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die Verarbeitung von Eisenerzen mit natürlichem Kupfergehalt (bis zu 0,3 %), wie sie in amerikanischen, in oberschlesischen und siegerländischen Erzlagern zu finden sind, zeigte, daß geringe Zusätze von Kupfer das Eisen erheblich widerstandsfähiger gegen die zerstörenden Einflüsse von Luft und Wasser machen. Seit längerer Zeit sind daher gekupferte Stähle hergestellt und auf ihren Korrosionswiderstand untersucht worden.[1])

Die Ergebnisse solcher Untersuchungen gehen dahin, daß Zuschläge von $^1/_4$ bis $^1/_2$ % Kupfer eine bedeutende Verbesserung des Eisenmaterials bedingen, Zuschläge von $^1/_{10}$ % sich schon gut bemerkbar machen, während Zuschläge höher als 1,0 % keine Zunahme der veredelnden Wirkung zeigen.

Aehnlich wie Kupfer wirken auch Nickel und Kobalt in kleinen Mengen dem Eisen zugesetzt, veredelnd. Bei diesen Metallen steigert sich jedoch die Wirkung mit erhöhtem Zusatz.

Nach Untersuchungen von Tammann[2]) zeigt sich bei Eisen-Nickel-Legierungen, wie bei anderen binären Mischkristallreihen, das „$\frac{n}{8}$-Gesetz", d. h. die Resistenz der Legierung gegen den Angriff von Säuren zeigt Unstetigkeitsstellen, die bei ganzzahligen Vielfachen von $^1/_8$ aller vorkommenden Atome liegen. Sind $^1/_8$, $^2/_8$ . . . aller Eisenatome durch Nickelatome ersetzt, so zeigt die Säurebeständigkeit der Legierung ein scharf ausgeprägtes Maximum.

Diese Tatsache sei hier erwähnt, da sie einen Hinweis auf die Lösung des vorliegenden Problems enthält. Man gewinnt die Ueberzeugung, daß die Fähigkeit des Eisens, mit Kupfer, Nickel und Kobalt Mischkristalle zu bilden, Ursache und Maßstab des veredelnden Einflusses dieser Metalle bildet. Ein Blick auf das Zustandsdiagramm der

---

[1]) H. Daeves, die Korrosionsbeständigkeit gekupferter Thomas- und Siemens-Martin-Stähle. Stahl u. Eisen Bd. 46 (1926) I. 609.
O. Bauer, O. Vogel u. C. Holthaus: der Einfluß eines geringen Kupferzusatzes auf den Korrosionswiderstand von Baustahl. Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten. Sonderheft XI, Berlin 1930.

[2]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 107 (1919) 1.
Guertler u. Ackermann, Zt. f. Metallkunde 20 (1928) 269.

Systeme Fe-Cu; Fe-Ni; Fe-Co[3]) zeigt, daß das Eisen mit Nickel und Kobalt eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bildet, während „aus Eisen-Kupfer-Legierungen Mischkristalle mit einer Mischungslücke von etwa 3,5 bis 97,25 Gewichtsprozenten Kupfer auskristallisieren".[4])

Im Zusammenhang mit den im Chemischen Institut der Universität Münster von R. Schenck ausgeführten Untersuchungen über Oxydations-, Reduktions- und Kohlungsvorgänge beim Eisen wurde mir die Aufgabe gestellt, die Beeinflussung durch geringe Zuschläge von Kupfer, Nickel und Kobalt systematisch zu untersuchen. Die zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche zerfallen in zwei Reihen; die erste Versuchsreihe besteht in der Untersuchung der Einwirkung der geringen Metallzuschläge auf die Löslichkeit des Sauerstoffes im Eisen und die Aenderung der Sauerstofftension des Eisen - Eisenoxydgemisches (Wüstit-Oxoferrit-Gleichgewichts); die zweite erstreckt sich auf die Untersuchung der Säurelöslichkeit der Legierungen.

Die Untersuchung der Oxydationsvorgänge geschah in der im hiesigen Institut seit langem gebräuchlichen Apparatur zum Studium der Gleichgewichte zwischen dem oxydierter Bodenkörper und einer diesem Bodenkörper zugegebenen CO/CO_2 - Atmosphäre. Die Bodenkörper, die aus Eisen mit kleinen Zuschlägen von Kupfer, Nickel oder Kobalt bestanden, wurden nach schärfster Reduktion der Einwirkung kleiner, abgemessener Kohlendioxydmengen ausgesetzt, das Gleichgewicht in der durch häufige Erfahrung bereits ermittelten Zeit abgewartet und schließlich das CO/CO_2 - Gasgemisch analysiert. Auf diese Weise kann einerseits die Sauerstofftension des Bodenkörpers, die im Gleichgewicht derjenigen des CO/CO_2 - Gemisches gleich ist, ermittelt und andererseits diese Sauerstofftension zu dem vom Bodenkörper aufgenommenen Sauerstoff in Beziehung gesetzt werden. Zur bildlichen Darstellung werden die im Bodenkörper enthaltenen Sauerstoffprozente als Abszissen und die Kohlendioxydprozente der Gasphase als Ordinaten

[3]) Vgl. für Fe-Cu Ruer u. Goerens, Ferrum 14 (1916/17) 49. Sahmen, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 57 (1908) 13; für Fe-Ni u. Fe-Co: Ruer u. E. Schütz, Metallurgie 7, (1910) 415; Guertler u. Tammann, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 45 (1905) 211; Osmond, Comptes rendus 128 (1899) 304. Ferner für alle drei Systeme: Landolt-Börnstein Tabellen I. S. 561, 566, 557.

[4]) Sahmen a. a. O. Seite 33.

in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aufgetragen. Figur 1 stellt eine so entstandene Oxydations- bezw. Reduktionskurve dar. Solche Schaubilder ermöglichen die Einwirkung der Zuschläge auf das Verhalten des Eisens dem Sauerstoff gegenüber sofort abzulesen.

Bei der Auswertung dieser Schaubilder ist für vorliegende Darstellung auf zweierlei Rücksicht zu nehmen: 1. der CO_2-Gehalt der Gasphase steigt, bei der Oxydation des Eisens [←—], zunächst mit der Zunahme des Bodenkörpers an Sauerstoff. Der Sauerstoff wird vom Bodenkörper gelöst, die Sauerstofftension steigt mit zunehmender Sauerstoffkonzentration. 2. Die ansteigende Kurve geht bei einem bestimmten Prozentgehalt des Bodenkörpers an Sauerstoff in eine Horizontale über; bei weiterer Zugabe von Kohlendioxyd und weiterer Sauerstoffaufnahme durch den Bodenkörper bleibt das Verhältnis $CO:CO_2$ konstant; es bilden sich Eisenoxyde und feste Lösungen zwischen Eisenoxyden und Metall, die durch eine feste Sauerstofftension charakterisiert sind.

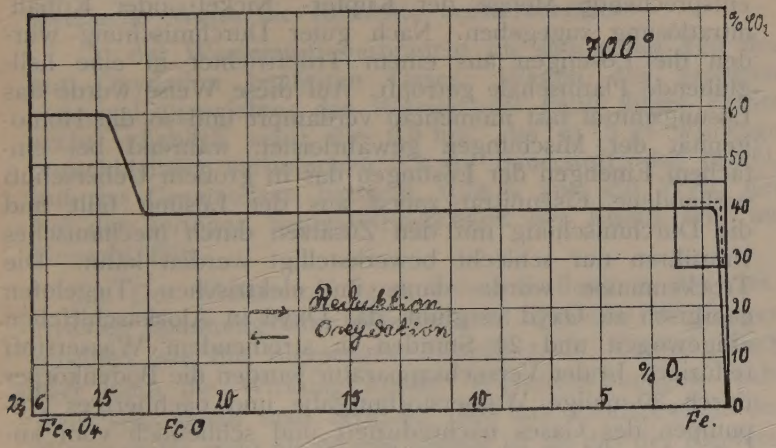


Fig. 1.

Oxydations- bezw. Reduktionskurve des Eisens bei Einwirkung von CO_2 bezw. CO.

Der Einfluß der zugeschlagenen Metalle macht sich nun geltend 1. in der Zurückdrängung der Sauerstofflöslichkeit; die Grenze der Sauerstofflöslichkeit wird zur Seite 0 % O_2 hin verschoben; 2. die Horizontale, die beim reinen

Eisen eine von der Versuchstemperatur abhängige genau festgelegte Höhenlage hat, wird bei legiertem Eisen zur Seite höherer CO_2-Konzentrationen hin verschoben. Die Sauerstofftension des Oxyd-Metallgemisches wird größer, das Metall edler.

In Figur 1 ist diese doppelte Verschiebung durch einen gestrichelten Linienzug angedeutet. In den später zu bringenden Figuren gelangt nur das durch das Rechteck umschlossene Gebiet vergrößert zur Darstellung.

I. Oxydationsversuche.

1. Versuchsanordnung.

a) Die Herstellung der Bodenkörper.

Zur Herstellung der Kupfer-, Nickel- und Kobaltlegierungen wurden aus reinsten Präparaten von Eisen-, Kupfer-, Nickel- und Kobaltnitrat Lösungen bekannten Metallgehaltes hergestellt und durch Analyse nachgeprüft. Zu der Eisennitratlösung wurde dann eine der gewünschten Legierung entsprechende Menge der Kupfer-, Nickel- oder Kobaltnitratlösung zugegeben. Nach guter Durchmischung wurden die Lösungen aus einem Tropftrichter in eine hellglühende Platinschale getropft. Auf diese Weise wurde das Lösungsmittel fast momentan verdampft und so die Homogenität der Mischungen gewährleistet, während bei einfachem Einengen der Lösungen das in großem Ueberschuß vorhandene Eisennitrat zuerst aus der Lösung fällt und die Durchmischung mit den Zusätzen durch mechanisches Umrühren nur schlecht bewerkstelligt werden kann. Die Trockenmasse wurde dann im elektrischen Tiegelofen energisch zu Oxyd verglüht, das Oxyd in Aloskaschiffchen eingewogen und 24 Stunden in strömendem Wasserstoff reduziert. In der Versuchsapparatur wurden die Bodenkörper durch 30-malige Wasserstoffaufgabe und nachheriges Abpumpen des Gases nachreduziert und schließlich vom anhaftenden Wasserstoff durch mehrtägiges Abpumpen des freigewordenen Gases befreit.

Die Befreiung der Bodenkörper vom Wasserstoff ist unerläßlich. Die Eisenbodenkörper halten beträchtliche Mengen dieses Gases fest. Neumann und Streintz[5]) gaben an, daß auf 11,93 gr Eisen 2,6 mg festgehaltenen Wasserstoffs kommen. Diese Annahme machten sich auch

[5]) Neumann u. Streintz, Monatshefte 12 (1892) 656.

W. Krings und J. Kempkens[6]) bei ihren Sauerstofflöslichkeitsstudien am Eisen zu eigen, und setzten die in ihren Bodenkörpern von ca 3 gr festgehaltene Wasserstoffmenge zu 0,9 mg an. Ich konnte bei jedem Versuch gleichmäßig beobachten, daß zunächst mehrere Stunden Abpumpens notwendig sind, um ein gutes Hochvakuum zu erzielen. Nach einigen Stunden hat sich dann schon eine gut nachweisbare Menge Gas angesammelt, über Nacht ist soviel Gas frei geworden, daß der Druck am Manometer ablesbar ist. So ist es notwendig tagelang weiter zu pumpen. Erst nach achttägigem Abpumpen gibt der Bodenkörper über Nacht so wenig Gas ab (es bilden sich einige 10^{-3} mm Druck), daß die noch rückständige Wasserstoffmenge als belanglos angesehen werden kann. Die letzten, verschwindend kleinen Mengen Wasserstoff zu entfernen, war trotz noch längeren Pumpens nicht möglich.

Es leuchtet ein, daß die möglichst vollständige Befreiung des Eisens vom Wasserstoff notwendig ist, wenn man im Verlauf der Versuche klare Uebersicht haben will. Der Einfluß des zurückgebliebenen Wasserstoffs kann auf zweifache Weise die Resultate beeinträchtigen:

1. der Wasserstoff verbraucht für sich einen Teil des zur Oxydation benützten Gases. Wegen des geringen Aequivalentgewichtes des Wasserstoffs kann dieser Fehler recht erheblich sein; die 0,9 mg, die in 3 gr Einwage zurückbleiben, verbrauchen 7,2 mg Sauerstoff; das macht, auf das Gesamteisen bezogen, 0,24 % aus, ein Wert, der bei der geringen Sauerstofflöslichkeit des Eisens sehr ins Gewicht fällt.

2. Der Wasserstoff kann, seiner Stellung in der elektrischen Spannungsreihe entsprechend, ähnliche Wirkungen ausüben wie die zugesetzten Metalle z. B. Kupfer. Auch hier kann die Wirkung kleiner Wasserstoffmengen recht groß sein, wenn man bedenkt, daß das Atomgewicht des Wasserstoffs mehr als 60 mal kleiner ist als das des Kupfers, also der Zusatz einer sehr geringen Menge Wasserstoff in Atomprozenten ausgedrückt, leicht die Größenordnung des Kupferzuschlages erreicht. So entsprechen z. B. die 0,9 mg Wasserstoff in 3 gr Eisen einem Kupferzuschlag von 0,288 %.

---

[6]) W. Krings u. J. Kempkens, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 183 (1929) 237.

b) Herstellung der Gase.

Zu den Versuchen wurden benötigt: Wasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

1. Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde aus Kalilauge elektrolytisch hergestellt. In einem von der äußeren Luft möglichst abgeschlossenen Elektrolysiergefäß wurde der 30%igen Kalilauge der Strom von 22 Volt durch Nickelelektroden zugeführt. Der entwickelte Wasserstoff wurde zunächst über glühende Kupferspiralen geleitet zur Befreiung von etwa beigemischtem Sauerstoff; durch konzentrierte Kalilauge, festes Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit befreit und in einem Gasometer aufgespeichert, der durch 20maliges Füllen und Entleeren gereinigt wurde.

2. Kohlendioxyd wurde aus Magnesit (Merck, pro analysi) hergestellt. Zu dem Zweck wurden die Magnesitstücke zu Erbsengröße zerkleinert und mehrere Stunden im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Erkalten wurde der Magnesit in ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr gefüllt. Dieses Rohr wurde aufrecht in einen Tiegelofen gestellt und über ein Phosphorpentoxydgefäß mit der Apparatur durch Anschmelzen verbunden. Nachdem in dem vakuumdicht angeschlossenen System Hochvakuum hergestellt wurde, wurde gelinde erhitzt unter beständigem Abpumpen. Danach wurde bis zum Atmosphärendruck CO_2 entwickelt durch Anheizen bis über 400°, das entstandene Gas mehrere male abgepumpt und so vollständig gereinigt. Das reine Gas wurde dann in einem zweiten ebenfalls durch 20 maliges Spülen gereinigten Gasometer aufgespeichert.

3. Kohlenmonoxyd. Zur Herstellung von Kohlenmonoxyd wurde reinste, wasserfreie Ameisensäure (Merck, pro analysi) in reinste wasserfreie Schwefelsäure (Merck, pro analysi) eingetropft, das entstandene Gas durch konzentrierte Kalilauge, festes Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet. Die Reinheit des Gases wurde durch Verbrennung in einer Gasanalysenapparatur geprüft.

c) Gleichgewichtsapparatur.

Die Oxydationsversuche wurden in den im chemischen Institut der Universität Münster üblichen gut bewährten Gleichgewichtsapparaturen durchgeführt. Es ge-

nügt hier, eine kurze nur auf Wesentliches eingehende Beschreibung zu bringen. Genauere Veröffentlichungen sind in letzter Zeit des öfteren erfolgt.[7])

Die Bodenkörper werden in Porzellanrohren, bei Temperaturen von 900° und höher in Pythagorasrohren erhitzt. Das Reaktionsrohr ist durch einen Glasschliff, der mit vakuumsicherem Picëin abgedichtet wird, mit der übrigen Apparatur verbunden. Alle Verbindungen außer diesem Glasschliff sind durch Verschmelzen des Glases hergestellt. An jedes Porzellanrohr ist ein geschlossenes Manometer mit guter Spiegelskala angeschlossen. Zur Gasaufgabe dient ein durch Auswägen mit Wasser auf seinen Inhalt geeichtes Volumgefäß, das ebenfalls mit einem Manometer versehen ist. Von diesem Volumgefäß führen Glasverbindungen zu den Gasometern. Ferner kann das System: Reaktionsrohr, Volumgefäß und Verbindungsröhren mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert werden. Endlich ist noch eine Töplerpumpe angeschlossen, die zur Prüfung des Hochvakuums und zur Gasentnahme dient. Ein mit der Töplerpumpe verbundenes Phosphorpentoxydgefäß gestattet vollkommenes Trocknen der gesamten Apparatur.

Das Erhitzen der Bodenkörper geschieht in elektrischen Oefen nach Ubbelohde. Der Strom von 120 Volt wird dem städtischen Gleichstromnetz entnommen. Zur besseren Temperaturkonstanz sind 2 Akkumulatorenbatterien parallel geschaltet und in den Stadtstromkreis Eisenwasserstofflampen je nach der augenblicklich benötigten Stromstärke eingeschaltet. Mit diesen Hilfsmitteln ist es möglich, bei guter Ueberwachung die Temperatur in den Oefen sehr genau konstant zu halten.

Die Gaszugabe erfolgt mittels des genannten Volumgefäßes. Man läßt bei evakuierten Reaktionsrohren das im Volumgefäß enthaltene Gas sich auf das Röhrensystem ausdehnen und liest den Druck des Gases am Manometer ab. Dann öffnet man den Hahn zum Reaktionsrohr und läßt eine passende Menge Gas einströmen, schließt den Hahn und liest den Druck des zurückbleibenden Gases am Manometer ab. Da das Volumen des Volumgefäßes und des Röhrensystems durch vorheriges Eichen bekannt sind, kann die ins Reaktionsrohr eingeströmte Menge Gas genau berechnet werden.

[7]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 164 (1927) 145; 166 (1927) 123.

d) Analysenapparatur.

Zur Analyse des Reaktionsgases diente eine zur Bestimmung von CO_2/CO eingerichtete Spezialapparatur. Die Gasprobe wird in einem mit Schliff versehenen Meßgefäß über Quecksilber in der Wanne der Töplerpumpe aufgefangen. Dieses Meßgefäß wird auf den unter Quecksilber befindlichen freien Schenkel eines geschlossenen Manometers, der mit passendem Schliff versehen ist, dicht aufgesetzt. Durch Heben und Senken eines Niveaugefäßes wird das Gas auf ein bestimmtes, an einer Marke einstellbares Volumen, gebracht. Die Verbindung zum Niveaugefäß wird durch Schließen eines Hahnes aufgehoben, die Feineinstellung mittels Mikrometerschraube bewerkstelligt und der Gasdruck $p_{CO} + p_{CO_2}$ durch Fernrohrablesung ermittelt. Danach wird das Gas in einer Quecksilberwanne in ein mit angefeuchtetem Kaliumhydroxyd versehenes Absorptionsgefäß überführt und wenigstens 8 Stunden darin belassen. Nach dieser Zeit wird das Gas ins Meßgefäß zurückgebracht und dieses wieder auf den Schliff des Manometers aufgesetzt. Durch Senken des Niveaugefäßes wird das Gas auf das gleiche Volumen gebracht wie bei der ersten Druckablesung. Der sich nun einstellende Druck stellt den Partialdruck p_{CO} dar, aus dem der Kohlendioxyddruck durch Subtraktion vom Gesamtdruck ermittelt wird. Mit dieser Apparatur lassen sich die sehr geringen Gasmengen, die bei den Oxydationsversuchen angewandt werden, mit Leichtigkeit genau analysieren.

2. Versuchsergebnisse.

1.

Bei den ersten Versuchen wurden Bodenkörper mit 4 % Kupfer und 4 % Nickel (Ofen I) und 1 % und 0,5 % Kupfer (Ofen II) bei 700° untersucht. Es war zu erwarten, daß das Präparat mit 4 % Kupfer ein anderes Bild geben würde als das mit 4 % Nickel, da bei der gewählten Temperatur eine Entmischung eintreten muß. Das Untersuchungsergebnis bestätigte diese Erwartung. Die Gasatmosphäre über dem gekupferten Präparat enthielt weniger CO_2 als die über der Nickellegierung. Figur 2 zeigt im oberen Schaubilde die Verschiedenheit der Einwirkung der 4-prozentigen Zuschläge. Zum Vergleich ist im unteren Schaubild die Wirkung der ½-prozentigen Nickel- und Kupferzuschläge bei 800°, also beim Vorhandensein von Mischkristallen, gezeigt. (Aus später zu besprechenden

Versuchen.) Während im oberen Bilde die zum Nickel gehörige Kurve deutlich oberhalb der des Kupfers verläuft, fallen im unteren Bilde beide zusammen. Es ist somit erwiesen, daß eine Entmischung der Mischkristalle die veredelnde Wirkung der Zuschläge heruntersetzt. Auf diese Dinge komme ich im zweiten Teile der Versuchsbesprechungen, bei der Besprechung der Säurelöslichkeit, zurück, da die Gültigkeit unserer Behauptung dort sehr gut zum Ausdruck kommt.

Abgesehen von dieser Ausnahmestellung des 4 %-Kupferzuschlages ist bei den vier Bodenkörpern allgemein folgendes zu erkennen:

1. Die Grenze der Sauerstofflöslichkeit ist bei sehr geringen Gaszugaben schon erreicht. Trotz der Aufnahme von nur 0,09 % Sauerstoff ist die Horizontale des Oxoferrit-Wüstitgebietes schon erreicht. Erst bei einer Aufnahme von 0,03 — 0,04 % Sauerstoff (Tabelle 3b, 4b) liegt der erste CO_2-Wert merklich unterhalb der Horizontalen: geringe Sauerstofflöslichkeit der Legierungen.

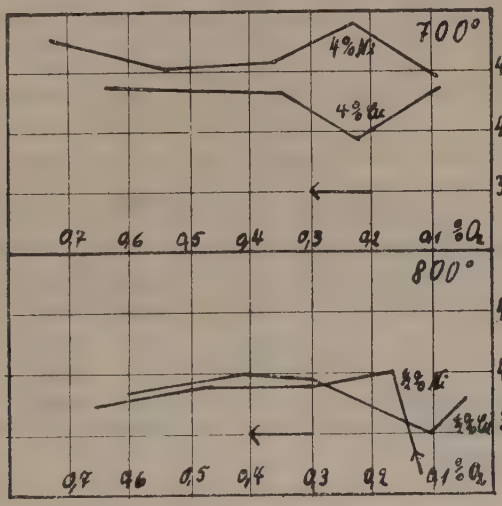


Fig. 2.

4 % Cu und 4 % Ni bei 700° im Vergleich zu 0,5 % Cu und 0,5 % Ni bei 800°.

2. Die Horizontale liegt bei den Legierungen um nahezu 1 % höher als bei nicht legierten Präparaten: größere Sauerstofftension der Oxyde der Legierungen.

Tabelle 1a.

96 % Fe, 4 % Ni, 700°.

Einwage in g	Einwirkungsdauer in Stunden	Gaszugabe CO_2 ccm (O^0 760 mm)	Analyse der Endlage CO_2 %	CO %	O-Gehalt d. Bodenkörper in %
1,5184	53	17,5	41,45	58,55	0,48
Fe + 4 % Ni	119	9,7	41,44	58,56	0,74
	71	12,7	—	—	—
	76	25,0	—	—	—
	48	22,1	40,84	59,16	2,15

Tabelle 1b.

3,2739	98	7,3	40,97	59,03	0,09
	414	10,8	41,87	58,13	0,23
	96	9,9	41,22	58,78	0,36
	69	14,4	41,11	58,89	0,54
	114	14,7	41,61	59,39	0,73

Tabelle 2a.

96 % Fe, 4 % Cu, 700°.

2,4097	53	12,9	40,50	59,50	0,23
Fe + 4 % Cu	119	13,2	40,44	59,56	0,46
	71	12,0	40,19	59,81	0,67
	76	24,0	39,30	60,70	1,09
	48	25,7	40,49	59,51	1,54

Tabelle 2b.

4,8119	98	9,6	40,79	59,21	0,09
	414	10,8	39,96	60,04	0,22
	96	14,9	40,76	59,24	0,35
	69	19,1	40,86	59,14	0,53
	114	13,9	40,88	59,12	0,64

Tabelle 3a.

99 % Fe, 1 % Cu, 700°.

Einwage in g	Einwirkungsdauer in Stunden	Gaszugabe CO_2 ccm O^0 760 mm	Analyse der Endlage CO_2 %	CO %	O-Gehalt d. Bodenkörper in %
2,1981	79	13,1	41,03	58,97	0,25
Fe legiert	72	12,4	40,85	59,15	0,48
mit 1 % Cu	57	12,0	41,27	58,73	0,71
	78	24,6	40,93	59,07	1,17

Tabelle 3b.

7,4397	69	5,0	40,58	59,42	0,03
Fe legiert	44	5,3	39,59	60,41	0,06
mit 1 % Cu	54	8,9	40,92	59,08	0,11
	48	13,5	40,93	59,07	0,19

Tabelle 4a.

99,5 % Fe, 0,5 % Cu, 700°.

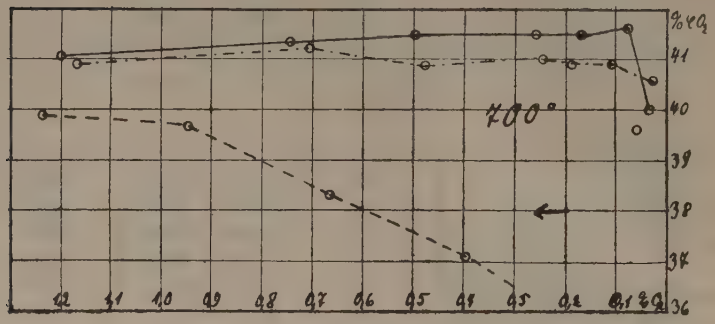
2,2454	79	14,0	40,95	59,05	0,26
Fe legiert	72	12,6	41,47	58,53	0,50
mit 0,5 % Cu	57	13,1	41,29	58,71	0,74
	78	25,4	40,07	59,93	1,21

Tabelle 4b.

5,0960	69	4,4	40,03	59,97	0,04
Fe legiert	44	5,8	41,62	58,38	0,08
mit 0,5 % Cu	54	10,1	41,45	58,55	0,17
	48	12,9	41,58	58,42	0,26

Zum Vergleich sei ein Oxydationsversuch des reinen Eisens bei 700° beigegeben aus Band 182 der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1929, Seite 104, beobachtet von Th. Dingmann.

Einwage in g	Einwirkungsdauer in Stunden	Gaszugabe CO_2 ccm O^0 760 mm	Analyse der Endlage CO_2 %	CO %	O-Gehalt d. Bodenkörper in %
2,3667	48	20,1	37,1	62,9	0,40
Fe rein	54	15,2	38,3	61,7	0,67
	67	16,5	39,7	60,3	0,95
	73	16,7	39,9	60,1	1,24
	143	15,1	40,5	59,5	1,50



Figur 3.

Reines Eisen — —, im Vergleich zu Eisen legiert mit 1 % —.— und 0,5 % — Cu. 700°.
(Fe unlegiert beobachtet von Th. Dingmann, s. Text).

2.

Bei den folgenden Versuchen wurden jedesmal in einem und demselben Ofen ein unlegiertes und ein legiertes Eisenpräparat der Untersuchung unterworfen. Ich mußte mich zu dieser zeitraubenden Maßnahme entschließen, um besser vergleichbare Resultate zu erzielen. Denn die Unterschiede der einzelnen Kurvenzüge erwiesen sich als relativ gering gegenüber den Schwankungen, die besonders auf die Schwierigkeit zurückzuführen sind, die Temperatur im Innern des Schiffchens genau zu messen. Eigens in diesem Sinne angestellte Versuche zeigten, daß trotz der genaueren Ueberwachung der Temperaturkonstanz und trotz der Uebereinstimmung der Temperaturen an verschiedenen Stellen des Ofens, an denen zwei Thermoelemente gleichzeitig angebracht wurden, die Analysenwerte Schwankungen aufwiesen. Durch das gleichzeitige Erhitzen eines legierten und eines nicht legierten Präparates konnten jedoch gut vergleichbare Resultate gewonnen werden, da beide Bodenkörkörper denselben Bedingungen unterworfen waren. Diese

Arbeitsmethode gestattete ferner, die Temperatur nach den bisher schon oft ermittelten Werten des CO_2-Gehaltes des Oxoterrit-Wüstitgleichgewichtes beim reinen Eisen genauer zu bestimmen.

Zu gleicher Zeit sollte für das Studium der Sauerstofflöslichkeit des Eisens, die in der Literatur der letzten Jahre Gegenstand lebhafter Erörterungen geworden ist[8]), weiteres Beweismaterial gewonnen werden. Ich fand in meinen Untersuchungen die Sauerstofflöslichkeit bei 800° und Einwage von durchschnittlich 2,3 g zu

0,37 % (Tabelle 5 a)
0,52 % („ 5 b)
0,51 % („ 5 c)
0,54 % („ 6 a)
0,62 % („ 7)

also nahe bei 0,5 %.

Tabelle 5 a, 5 b, 5 c bringen die Ergebnisse der Oxydation des mit 0,5 % Cu legierten Eisens.

Tabelle 5 a.

99,5 % Fe, 0,5 % Cu, 800°.

Einwage in g	Einwirkungsdauer in Stunden	Gaszugabe CO_2 ccm O° 760 mm	Analyse der Endlage CO_2 %	CO %	O-Gehalt d. Bodenkörper in %
2,2986	98	7,7	26,32	73,68	0,18
Fe rein	245	9,3	34,45	65,55	0,37
	169	10,1	34,28	65,72	0,57
	96	10,4	34,21	65,79	0,80
5,0970	98	8,2	18,94	81,06	0,09
Fe legiert	245	9,8	35,42	64,58	0,18
mit 0,5 % Cu	169	10,4	35,41	64,59	0,30
	96	10,6	35,12	64,88	0,39

[8]) Außer den Veröffentlichungen von R. Schenck Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927) 171 (1928), 182 (1929); C. Benedicks u. H. Löfquist, Zt. Ver. Dt. Ing. 71 (1929) 1576; Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 171 (1928) 231—238; W. Krings u. J. Kempkens, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 183 (1929) 225.

Tabelle 5 b.

2,2986	72	7,5	20,59	79,41	0,30
Fei rein	96	11,4	34,81	65,19	0,52
	68	13,1	35,59 *	64,41	0,78
	97	12,6	35,53 *	64,47	1,03
	98	12,7	35,75 *	64,25	1,28
5,0960	72	13,2	35,58	64,42	0,12
Fe legiert	96	16,9	35,14	64,86	0,27
mit 0,5 % Cu	68	26,0	35,80	64,20	0,50
	97	22,0	36,62 *	63,38	0,69
	98	20,8	36,59 *	63,41	0,87

Tabelle 5 c.

2,2769	102	11,4	33,16	66,84	0,24
Fe rein	121	13,3	35,05	64,95	0,51
	97	14,1	34,78	65,22	0,80
	70	11,2	35,72 *	64,28	1,02
	48	9,7	35,06	94,94	1,20
5,0310	102	5,8	35,58	64,42	0,05
Fe legiert	121	6,0	35,05	64,95	0,11
mit 0,5 % Cu	97	20,1	35,93 *	64,07	0,30
	70	13,5	36,07 *	64,93	0,41
	48	20,5	35,70	64,30	0,60

Die mit Sternchen * bezeichneten Analysenwerte zeigen ein plötzliches Ansteigen der CO_2 - Werte und zwar gleichmäßig in beiden Rohren desselben Ofens. Als die in Tabelle 5 b notierte Schwankung bemerkt wurde, wurde die Temperatur des Ofens an verschiedenen Stellen mit zwei Thermoelementen gemessen und gleichmäßig zu 800° gefunden. Als bei dem in Tabelle 5 c wiedergegebenen Versuch sich ebenfalls das Ansteigen der Analysenwerte zeigte, wurde die Temperatur, die das Thermoelement angab, etwas oberhalb 800° gehalten. Es trat sofort eine Normallage der Analysen ein (Tab. 5 c Analyse 5).

Das Kurvenbild (siehe Fig. 2) zeigt auch bei diesem Versuch die Zurückdrängung der Sauerstofflöslichkeit und die Erhöhung der Sauerstofftension durch das zugebene Kupfer.

3.

Auf die gleiche Weise wie in 1. und 2. wurden Bodenkörper mit 0,5 % Nickel und 0,5 % Kobalt bei 800° untersucht.

Tabelle 6 a.

99,5 % Fe, 0,5 % Ni, 800°.

Einwage in g	Einwirkungsdauer in Stunden	Gaszugabe CO_2 ccm O^0 760 mm	Analyse der Endlage CO_2 %	Analyse der Endlage CO %	O-Gehalt d. Bodenkörper in %
2,0936	102	8,8	27,21	72,79	0,22
Fe rein	97	7,1	33,45	66,55	0,38
	73	7,2	34,66	65,34	0,54
	70	7,8	34,40	65,60	0,71
	48	10,1	34,63	65,37	0,94
3,4675	102	4,8	15,61	84,39	0,09
Fe legiert	97	7,2	36,01	63,99	0,17
mit 0,5 % Ni	73	10,6	35,88	64,12	0,32
	70	10,9	35,88	64,12	0,47
	48	15,0	35,58	64,42	0,66

Tabelle 6 b.

99,5 % Fe, 0,5 % Ni, Reaktionsgas CO-CO_2-Gemisch, 800°.

Einwage in g	Einwirk.-dauer in Stunden	Gaszugabe in ccm	Analyse der Anfangslage CO_2 %	Analyse der Anfangslage CO %	Analyse der Endlage CO_2 %	Analyse der Endlage CO %	O-Gehalt des Bodenkörpers in %
2,0936	263	7,6	29,29	70,71	6,57	93,43	0,06
Fe rein	268	7,7	29,29	70,71	18,00	82,00	0,09
	147	16,3	29,48	70,52	24,07	75,93	0,12
3,4675	263	11,5	29,29	70,71	10,49	89,51	0,04
Fe legiert	268	11,3	29,29	70,71	25,81	74,19	0,05
mit 0,5 % Ni	147	17,1	29,48	70,52	31,13	68,87	0,05

Tabelle 7.

99,5 % Fe + 0,5 % Co 800°.

Einwage in g	Einwirkungsdauer in Stunden	Gaszugabe CO_2 ccm O^0 760 mm	Analyse der Endlage CO_2 %	CO %	O-Gehalt d. Bodenkörper in %
2,5811	120	3,8	6,06	93,94	0,10
Fe rein	101	6,8	31,36	68,64	0,28
	97	9,0	34,39	65,61	0,45
	72	9,4	35,02	64,98	0,62
	72	9,1	35,17	64,83	0,80
		Gaszugabe 100 % CO			
	122	19,6	32,77	67,23	0,61
	187	7,4	33,35	66,65	0,53
5,4006	120	5,1	10,27	89,73	0,06
Fe legiert	101	6,8	35,55	64,45	0,12
mit 0,5 % Co	97	8,4	35,22	64,78	0,20
	72	11,2	36,09	63,91	0,29
	72	11,6	36,10	63,90	0,38
		Gaszugabe 100 % CO			
	122	22,0	33,74	66,26	0,28
	187	8,8	34,51	65,49	0,24

Zu Tabelle 6 b. Um in der Frage nach der unteren Grenze der Sauerstofflöslichkeit in legiertem und nicht legiertem Eisen eine noch größere Sicherheit zu haben, stellten wir ein Mischgas her, das seinem CO_2-Gehalt nach unterhalb der Horizontalen, die das Wüstitgebiet charakterisiert, blieb. Solange es möglich ist, mit Hilfe dieses verdünnten Gases Sauerstoff in den Bodenkörper zu bringen, ist die Grenze der Sauerstofflöslichkeit ohne Zweifel noch nicht erreicht. W. Krings und J. Kempkens[9]) glaubten auf Grund ihrer Untersuchungen die Sauerstofflöslichkeit des Eisens auf 0,11 ± 0,015 % bei 715° ansetzen zu müssen. Tabelle 6 b zeigt dagegen deutlich, daß trotz der Zugabe eines Gasgemisches von 29,48 % CO_2 und 70,52 % CO bei einem Sauerstoffgehalt von 0,12 % das Gleichgewicht erst bei 24,07 % CO_2, also mehr als 10 % unterhalb der Hori-

[9]) W. Krings u. J. Kempkens, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 183 (1929) 237.

zontalen liegt, die in den häufig im hiesigen Institut angestellten Versuchen bei 34,8 — 35,0 % gefunden wurde. Die Zahl 0,11 % ist also ohne Zweifel zu niedrig.

Es darf auch darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei diesen Versuchen lange Versuchszeiten gewählt wurden, da wir die Erfahrung gemacht hatten, daß bei kürzerer Versuchsdauer metastabile Einstellungen stattfinden, die eine zu große Sauerstofflöslichkeit vortäuschen können.[10])

Ganz anders als das reine Eisen verhält sich das mit 0,5 % Ni legierte. Bei einem Sauerstoffgehalt von nur 0,05 % war es nicht mehr möglich, mit dem verdünnten Gase eine weitere Menge Sauerstoff in den Bodenkörper zu bringen. Bei der letzten Gaszugabe von 29,48 % CO_2 wurden nach 197 Stunden 31,13 % CO_2 in der Gasphase gefunden; es wurde also Sauerstoff vom Bodenkörper abgegeben, wenn auch in so geringer Menge, daß die Berechnung der Sauerstoffprozente im Bodenkörper keine nennenswerte Aenderung erfuhr. Dieses Beispiel zeigt schön das Auftreten von Uebersättigungserscheinungen.

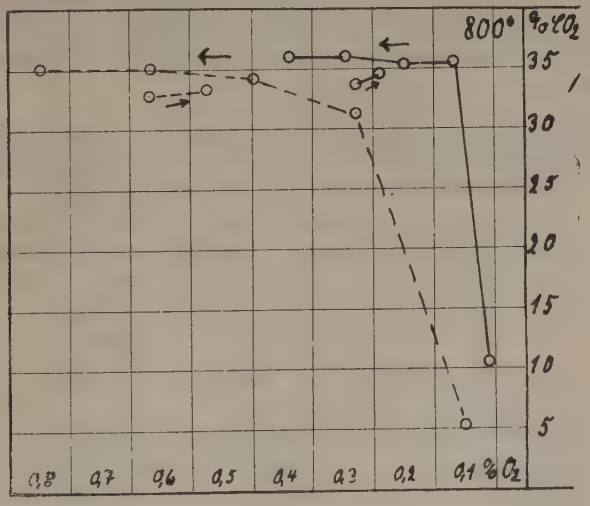


Fig. 4.
Reines Eisen — —, im Vergleich zu Eisen legiert mit 0,5 % Co —. 800°.

[10]) R. Schenck, Th. Dingmann, P. H. Kirscht und H. Wesselkock, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 182 (1922) 97.

Zu Tabelle 7. Nachdem auf die übliche Weise die Oxydationskurven für reines Eisen zusammen mit Eisen und 0,5 % Kobalt durch Einwirkung von reinem CO_2 aufgenommen wurden, wurde der Versuch gemacht, durch reines CO die oxydierten Bodenkörper zu reduzieren. Trotz der Einwirkungsdauer von 122 Stunden wurde das im Oxydationsversuch gefundene Gleichgewicht nicht erreicht, sondern das Gasgemisch zeigte einen zu niedrigen CO_2-Gehalt. Ich versuchte ein zweites mal durch CO-Zugabe das Gleichgewicht zu erreichen, wobei ich die aufgegebene Gasmenge stark verminderte, die Reaktionsdauer auf 187 Stunden erhöhte. Die Gasatmosphäre zeigte jetzt einen CO_2-Gehalt, der dem Gleichgewicht näher kam, es aber noch nicht erreichte. (Fig. 4: die mit dem rückwärtigen Pfeil versehenen Punkte). Bemerkenswert ist jedoch, daß sich selbst in diesen Versuchen die veredelnde Wirkung des Kobaltzuschlages deutlich zu erkennen gibt; die über der Legierung eingestellte Gasatmosphäre enthielt beide male 1 % CO_2 mehr als die auf das reine Eisen einwirkende.

Dieser Versuch zeigt übrigens mit aller Klarheit, daß bei sehr geringem Sauerstoffgehalt im Bodenkörper der Abbau des Oxydes mit CO äußerst langsam vor sich geht. Ein Abbauversuch kann größere Sauerstofflöslichkeit vortäuschen.

4.

Das gleiche Resultat wie die vorherigen ergab ein Versuch mit 0,5 % Kupfer bei 900°. Die Sauerstofflöslichkeit

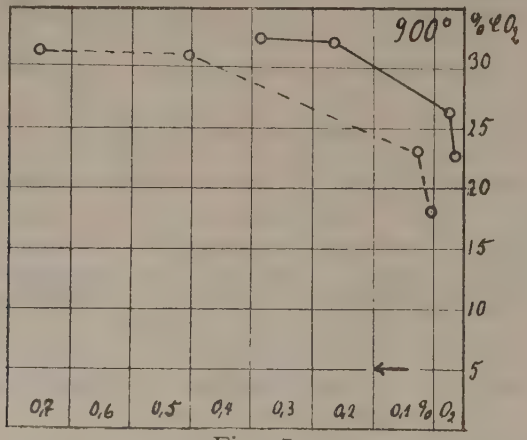


Fig. 5.

Reines Eisen — — im Vergleich zu Eisen legiert mit 0,5 % Cu —, 900°.

des reinen Eisens ergab sich zu nahezu 0,5 %, ebenfalls zeigte sich der Einfluß des Kupfers in einer Zurückdrängung der Sauerstofflöslichkeit und einer Erhöhung der Sauerstofftension des gebildeten Oxydes.

Tabelle 8 a.

99,5 % Fe, 0,5 % Cu, 930°.

Einwage in g	Einwirk.-dauer in Stunden	Gaszugabe in ccm O° 760 ccm	Analyse der Anfangslage CO_2 %	Analyse der Anfangslage CO %	Analyse der Endlage CO_2 %	Analyse der Endlage CO %	O-Gehalt d. Bodenkörp. in %
2,2769	64	4,7	100	—	19,01	80,99	0,12
Fe rein	100	8,1	100	—	28,56	72,44	0,31
	79	8,8	100	—	29,54	70,46	0,51
	112	8,6	100	—	30,25	69,75	0,71
5,0310	64	9,6	100	—	30,52	69,48	0,07
Fe legiert	100	9,7	100	—	30,34	69,66	0,17
mit 0,5 % Cu	79	12,4	100	—	30,65	69,35	0,30

Tabelle 8 b. Dasselbe 900°.

2,2769	77	16,0	28,45	71,55	18,22	81,78	0,05
Fe rein	91	10,8	28,45	71,55	23,13	76,87	0,07
	78	17,0	100	—	31,15	68,85	0,45
	71	10,8	100	—	31,30	68,70	0,70
5,0310	77	17,3	28,45	71,55	22,87	77,13	0,01
Fe legiert	91	11,7	28,45	71,55	26,20	73,80	0,02
mit 0,5 % Cu	78	20,7	100	—	32,00	68,00	0,23
	71	11,4	100	—	32,20	67,80	0,33

In Tabelle 9 ist endlich ein Versuchsresultat wiedergegeben, bei dem der Kupferzuschlag erheblich erniedrigt wurde. Es wurden Bodenkörper bei 700° untersucht, die Kupferzuschläge von 0,25 % und 0,1 % Cu enthielten. Trotz der verschwindend kleinen Zuschläge ist die Wirkung jedoch noch erheblich, wie ein Blick auf Tabelle und Schaubild 6 zeigt.

Tabelle 9.

Kupferzuschläge von 0,25 und 0,1 %. 720°.

Einwage in g	Einwirkungsdauer in Stunden	Gaszugabe CO_2 ccm O^0 760 mm	Analyse der Endlage CO_2 %	CO %	O-Gehalt d. Bodenkörp. in %
1,9915	142	7,4	37,98	62,02	0,17
Fe rein	145	7,2	38,66	61,34	0,33
	195	7,4	38,90	61,10	0,50
	142	11,3	39,25	60,75	0,76
6,1506	142	5,2	26,31	73,69	0,05
Fe legiert	145	7,4	40,26	59,74	0,10
mit 0,25 % Cu	195	7,7	40,09	59,91	0,16
	142	11,4	40,12	59,88	0,24
5,5539	142	5,1	35,26	46,74	0,04
Fe legiert	145	7,2	39,70	60,30	0,10
mit 0,1 % Cu	195	7,7	39,77	60,23	0,16
	142	11,8	39,59	60,41	0,26

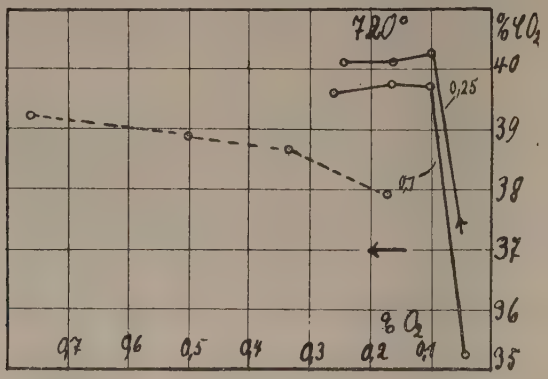


Fig. 6.

Reines Eisen — — zum Vergleich mit Eisen mit 0,25 % — (obere Kurve) und mit 0,1 % — (untere Kurve). 720°.

Die Oxydationsversuche konnten mit folgendem Resultat abgeschlossen werden:

1. Die Wüstit-Oxoferrit-Horizontale erfährt durch die Zuschläge Verschiebungen, die in nachstehender Tabelle zusammengesetzt sind:

Tabelle 10.

CO - CO_2 - Verhältnisse längs der Wüstit-Oxoferritgrenze, beeinflußt durch die untersuchten Zuschläge.

(Fe rein 700° nach Th. Dingmann (s. Text). 0,1 und 0,25 % Cu, 700° wurden bei 720° beobachtet und auf 700° interpoliert).

Zuschlag	Temp. in °	CO_2 %	CO %	Relativer O_2-Druck bezogen auf p_{O_2}-Eisen = 1,000
— (Fe rein)	700	40,2	59,8	1,000
0,1 % Cu	700	40,8	59,2	1,052
0,25 % Cu	700	41,2	58,8	1,086
0,5 % Cu	700	41,2	58,8	1,086
1,0 % Cu	700	40,9	59,1	1,059
4,0 % Cu	700	40,6	59,4	1,034
4,0 % Ni	700	41,3	58,7	1,096
— (Fe rein)	800	34,8	65,2	1,000
0,5 % Cu	800	35,8	64,2	1,062
0,5 % Ni	800	35,8	64,2	1,062
0,5 % Co	800	35,8	64,2	1,062
— (Fe rein)	900	31,2	68,8	1,000
0,5 % Cu	900	32,1	67,9	1,053

2. Die Sauerstofflöslichkeit des reinen Eisens bei 800° und 900° wurden in der Nähe von 0,5 % Sauerstoff, die des legierten Eisens in der Größenordnung von 0,05 % Sauerstoff gefunden.

II. Säurelöslichkeitsversuche.

Nach den Ergebnissen der Oxydationsversuche war es von besonderem Interesse, das Verhalten der Bodenkörper einer verdünnten Säure gegenüber zu untersuchen. Bei diesen Versuchen sollte der Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Sauerstofftension durch Zuschläge mit der Herabsetzung der Korrodierbarkeit durch die gleichen Zuschläge hergestellt werden. Um diesen Zusammenhang so eng wie möglich zu gestalten, wurden zu den Löslichkeitsversuchen dieselben Bodenkörper benutzt, die schon zu den Oxydationsversuchen gedient hatten. Sie waren während

der Versuche der gleichen Behandlung ausgesetzt gewesen, sodaß man hinreichend vergleichbare Werte erwarten durfte. Durch das lange Erhitzen auf 700 — 900° waren sie gesintert; einige von ihnen, besonders die mit Nickel- und Kobaltzuschlägen, zeigten eine genügende Festigkeit, daß sie eingespannt und mit einer Feile bearbeitet werden konnten; die mit Kupfer legierten Präparate zeigten eine geringere Festigkeit, doch ließen sie sich durch vorsichtiges Bearbeiten mit Schmirgelpapier genügend polieren. Einige Präparate mit niedrigem Kupfergehalt waren aber bröcklig geblieben und mußten verworfen werden. Die brauchbaren Stücke wurden durch Feilen und Abschmirgeln auf Quaderform gebracht und dann ausgemessen; zur Bestimmung der Dichte wurden sie gewogen und schließlich in einer zweckdienlichen Apparatur der Einwirkung verdünnter Salzsäure ausgesetzt.

Der Hauptbestandteil der Versuchsapparatur war ein Gasentwicklungsgefäß, das mit einem Rührer mit Quecksilberverschluß und einem seitlich angesetzten Zulaufgefäß für die Säure versehen war. (Fig. 7a.) Der Gasraum des Reaktionsgefäßes stand mit einem großen Niveaugefäß (b) in Verbindung, sodaß durch den Ueberdruck des entwikkelten Gases die gleiche Menge Wasser aus dem Niveaugefäß verdrängt wurde. Das abgetropfte Wasser wurde in graduierten Meßgefäß (c) aufgefangen und der Wasserstand von Zeit zu Zeit abgelesen. (Zur Kontrolle wurde der Was-

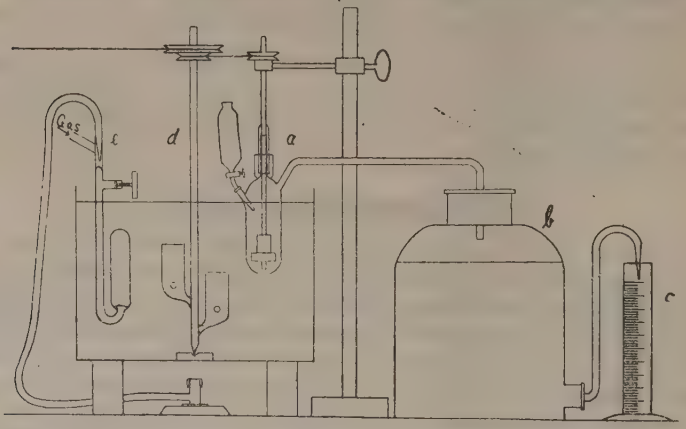


Fig. 7. Apparatur zur Messung der Säurelöslichkeit.
a Reaktionsgefäß; b Niveaugefäß; c Meßgefäß; d Rührer; e Thermoregulator.

serstoff gelegentlich in einem Eudiometer aufgefangen und direkt gemessen). Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Thermostaten mit Rührer (d). Die Thermostatentemperatur wurde mittels eines Gas-Reglers konstant gehalten. Die zu untersuchende Metallprobe wurde mit einem Bindfaden an den Rührer des Reaktionsgefäßes befestigt, mit Aether gereinigt, getrocknet und in das Reaktionsgefäß eingesetzt. Die zu verwendende Salzsäure (1,127-fach normal) wurde im Thermostaten vorgewärmt, dann ins Reaktionsgefäß gegeben und die Entwicklung des Wasserstoffs zeitlich verfolgt.

Die Versuchsergebnisse werden in Tabelle 11 und 12 und Figur 8 wiedergegeben.

Tabelle 11.

Angaben über die untersuchten Bodenkörper.

Nr.	Zusammensetzung	Kantenlänge in mm	Oberfläche in qcm	Dichte	Rührgeschwindigkeit+	Temp. im Thermostaten
1	Fe rein	12,8 x 6,8 x 3,0	2,91	3,3	115	25,60
2	Fe rein	18,0 x 5,0 x 2,0	2,72	3,6	117	25,52
3	Fe + 1/4 % Cu	18,7 x 6,3 x 2,8	3,76	3,6	112	25,53
4	Fe + 1/2 % Cu	15,9 x 6,8 x 3,0	3,52	3,6	120	25,53
5	Fe + 4 % Cu	17,0 x 6,8 x 3,0	3,74	3,3	126	25,50
6	Fe + 1/2 % Ni	16,9 x 5,9 x 2,0	2,91	4,3	117	25,53
7	Fe + 4 % Ni	12,0 x 6,0 x 3,0	2,52	4,6	132	25,50
8	Fe + 1/2 % Co	29,5 x 6,3 x 2,6	5,58	4,5	120	25,53

+ Rührer im Reaktionsgefäß, Touren pro min.

Tabelle 11 bringt unter anderem die verschiedenartige Dichte der Bodenkörper zum Ausdruck. Das Versuchsresultat wird durch diese Verschiedenheit gewiß etwas beeinflußt, eine direkte Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Dichte ist jedoch nicht zu bemerken, im Gegenteil zeigen die Auflösungsgeschwindigkeiten das gleiche Bild wie die Oxydationsversuche, wie Tabelle 12 und Figur 8 deutlich zeigen.

Tabelle 12.

Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung.

$$v = \frac{\text{ccm } H_2}{\text{qcm Oberfläche.}}$$

Zeit in Min.	Nr. 1 Fe	Nr. 2 Fe	Nr. 3 ¼ % Cu	Nr. 4 ½ % Cu	Nr. 5 4 % Cu	Nr. 6 ½ % Ni	Nr. 7 4 % Ni	Nr. 8 ½ % Co
10	0,6	1,3	0,1	0,1	0,5	0,3	0,1	0,8
20	1,6	3,3	0,5	0,3	1,0	1,1	0,3	1,6
30	2,9	5,5	1,1	0,5	1,7	2,0	0,5	2,5
40	5,2	7,4	1,7	0,8	2,4	2,8	0,7	3,2
50	7,2	9,2	2,4	1,2	3,1	3,4	0,9	4,0
60	9,6	11,4	3,0	1,7	3,8	4,3	1,1	4,8
70	11,7	13,2	3,8	2,3	4,7	5,3	1,3	5,6
80	13,9	15,1	4,5	2,9	5,5	6,1	1,6	6,4
90	16,2	16,9	6,2	3,5	6,4	6,9	1,8	7,2
$\frac{\Delta v}{\Delta t}$	2,2	1,9	0,7	0,6	0,8	0,8	0,2	0,8

Das Versuchsresultat kann wie folgt, zusammengefaßt werden:

1. Die Wasserstoffentwicklung (= v) nimmt anfangs mit der Zeit zu, das Kurvenbild zeigt eine nach oben geöffnete Krümmung. Nach einer gewissen Zeit, der sog. Induktionsperiode, wird die Wasserstoffentwicklung zeitlich konstant, die Kurve geht in eine gerade Linie über. Die Neigung der geraden Linie gegen die Horizontale, $\frac{\Delta v}{\Delta t}$, ist das Maß der Säurelöslichkeit. Die in Tabelle 12 für $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ angegebenen Zahlen bedeuten somit die in 10 Minuten pro qcm Oberfläche während der Periode konstanter Gasentwicklung gebildete Menge Wasserstoff in ccm.

2. Die Säurelöslichkeit ist am größten beim reinen Eisen; bei den ½ %igen Nickel- und Kobaltlegierungen beträgt sie etwas weniger als die Hälfte (2 : 0,8); bei den Kupferlegierungen ist sie am geringsten bei 0,5 % Cu, am größten bei 4 % Cu; dazwischen liegt der Wert für 0,25 % Cu. Bei weitem am kleinsten ist die Säurelöslichkeit

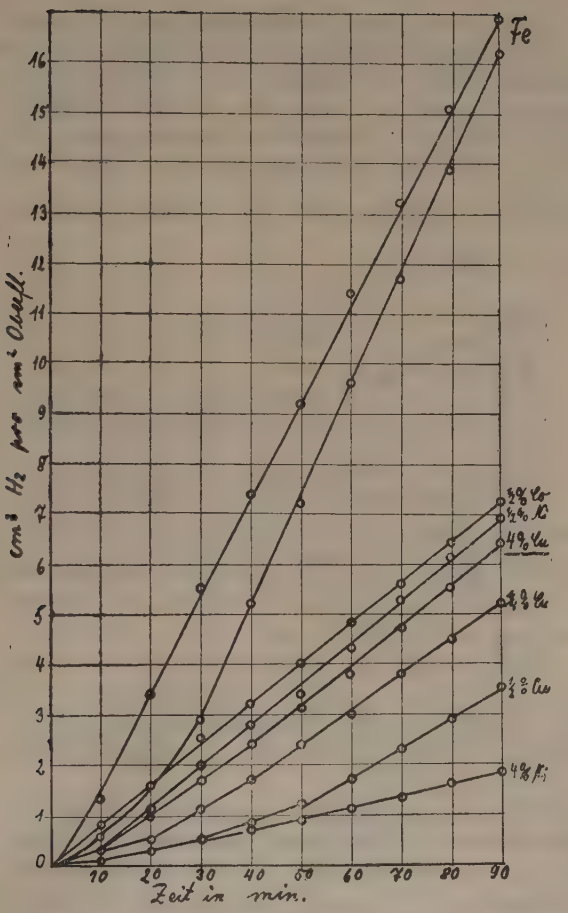
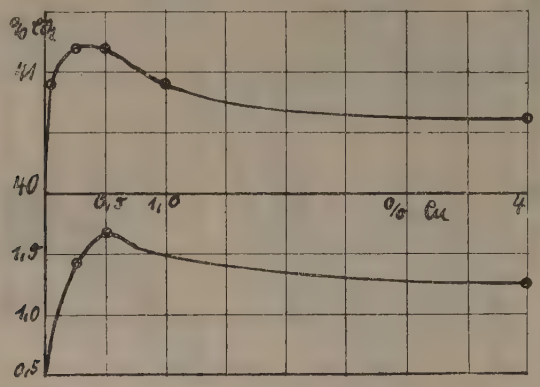


Fig. 8. Zeitlicher Verlauf der H_2 - Entwicklung.

bei der 4%igen Nickellegierung. Wir finden somit auch hier die Bestätigung der Tatsache, daß die Fähigkeit der Mischkristallbildung das Maß der Veredlung darstellt.

Bei den gekupferten Proben zeigt sich eine gute Uebereinstimmung der Zu- und Abnahme der Säurebeständigkeit mit steigendem Kupfergehalt. Das Maximum der veredelnden Wirkung ergibt sich in Uebereinstimmung mit den zu Anfang dieser Darstellung erwähnten Korrosionsstudien bei 0,25 — 0,5 % Cu.

In Figur 9 sei dieser Zusammenhang zwischen Oxydations- und Säurelöslichkeitsversuchen dargestellt. Der obere Kurvenzweig zeigt den Verlauf der Aenderung der Sauerstofftension (% CO_2 längs der Wüstit-Oxoferrit-Horizontalen bei 700°) mit steigendem Kupfergehalt; der untere Kurvenzug stellt die Abhängigkeit der Säurebeständigkeit (des reziproken Wertes von $\frac{\triangle v}{\triangle t}$) vom Gehalt des Bodenkörpers an Kupfer dar.



Figur 9. Aenderung der Sauerstofftension und der Säurebeständigkeit beim Eisen mit steigendem Kupfergehalt.

Aus der hinreichenden Uebereinstimmung dieser Kurvenbilder müssen wir auf einen tatsächlichen Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Sauerstofftension und der der Säurebeständigkeit und auf die Abhängigkeit beider von der Vollkommenheit der Mischkristallbildung schließen.

Lebenslauf.

Am 24. Januar 1900 wurde ich, Hubert Kirscht, als Sohn des Oberlademeisters Leo Kirscht zu Münster i. W. geboren. Ich besuchte die Missionschule zu Hiltrup, wo ich meine humanistischen Studien absolvierte, die mit der Reifeprüfung am städischen Gymnasium zu Münster abgeschlossen wurden. Danach studierte ich 12 Semester Philosophie und Theologie und wurde am 25. Juli 1924 zum Priester geweiht, nachdem ich in die Ordensgenossenschaft der „Missionare vom hlsten Herzen Jesu" (M. S. C.) eingetreten war. Vom Wintersemester 1926/27 bis Wintersemester 1930/31 studierte ich an der Universität Münster Chemie, Mathematik und Physik, um die Befähigung zum Unterricht an höheren Schulen zu erwerben. Meine Doktorprüfung bestand ich am 17. Juli 1930, mein Staatsexamen in den Tagen vom 4. bis 10. Februar 1931.